

ICS27.010
F 11

T/CRES

中国可再生能源学会标准

T/CRES0023-2024

基于分子蒸馏装置的生物油分离技术规程

Technical specifications for bio-oil separation using molecular distillation unit

2024-02-02 发布

2024-03-01 实施

中国可再生能源学会

发布

目 次

前言	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语与定义.....	1
4 生物油的预处理.....	2
5 预处理后生物油在分子蒸馏装置上的分离操作.....	3
6 馏分分析.....	5
7 馏分应用指标推荐.....	5
8 设备操作安全规范与防护.....	6
9 废物处置.....	6

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由浙江大学提出。

本文件由中国可再生能源学会归口。

本文件起草单位：浙江大学、浙江理工大学、中石化（上海）石油化工研究院有限公司、东南大学、山东理工大学、华中科技大学、浙江工业大学、中国计量大学、上海德大天壹化工设备有限公司、合肥德博生物能源科技有限公司、广州青桐绿能科技发展有限公司。

本文件主要起草人：王树荣、蔡勤杰、朱玲君、王誉蓉、刘倩、张会岩、李志合、杨海平、胡艳军、余良孟、张守军、陈平、许丹、李信宝、王琦、谷月玲、邱坤赞、周劲松、易维明、骆仲泱。

本文件在执行过程中的意见建议请反馈至中国可再生能源学会标准化工作办公室。

基于分子蒸馏装置的生物油分离技术规程

1. 范围

本文件规定了基于分子蒸馏装置的生物油分离技术的粗生物油预处理方法、蒸馏操作技术条件、蒸馏馏分分析方法、馏分在不同领域（包括催化重整、催化裂解、催化加氢和有价值化学品提取）应用的推荐成分指标、设备操作安全规范与防护和废物处置要求。

本文件适用于农林类生物质废弃物热裂解所得的生物油利用分子蒸馏装置进行分离，但操作条件不局限于严格的分子蒸馏技术的操作参数。

2. 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 384 石油产品热值测定法

GB/T 387 深色石油产品硫含量测定法（管式炉法）

GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法（通用方法）

GB/T 6533 原油中水和沉淀物的测定 离心法

GB/T 6920 水质 pH 值的测定 玻璃电极法

GB/T 9168 石油产品减压蒸馏测定法

GB/T 10247 粘度测量方法

GB/T 13377 原油和液体或固体石油产品 密度或相对密度测定 毛细管塞比重瓶和带刻度双毛细管比重瓶法

GB/T 21452 中间馏分燃料颗粒物含量的测定 实验室过滤法

GB/T 26792 高效液相色谱仪

GB/T 27843 化学品 聚合物低分子量组分含量测定 凝胶渗透色谱法（GPC）

GB/T 30431 实验室气相色谱仪

GB/T 32264 气相色谱-单四极质谱仪性能测定方法

HG/T 6133 分子（短程）蒸馏器

HJ 579 膜分离法污水处理工程技术规范

NB/SH/T 0656 石油产品及润滑剂中碳、氢、氮的测定 元素分析仪法

3. 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

生物油蒸出馏分 **Bio-oil distilled fraction**

在基于分子蒸馏装置的生物油分离过程中，被蒸出经蒸发器内置冷凝器和真空泵前冷

阱冷凝得到的馏分，分别命名为蒸出馏分 I 和蒸出馏分 II。

3.2

生物油残余馏分 Bio-oil residual fraction

在基于分子蒸馏装置的生物油分离过程中，未被蒸出的生物油成分沿加热面流入容器收集得到的馏分。

3.3

生物油催化重整 Catalytic reforming of bio-oil

以生物油组分与水为原料，在高温和催化剂作用下发生裂解、水汽变换和甲烷重整等反应，得到氢气或者富氢合成气等产物。

3.4

生物油催化裂化 Catalytic cracking of bio-oil

以固体酸或固体碱为催化剂，使生物油发生裂解、脱氧以及芳构化等反应，得到富含芳香烃的产品。

3.5

生物油加氢裂化 Hydrocracking/hydrogenation-cracking of bio-oil

在临氢条件下，使生物油组分同时或先后发生加氢和裂化反应，得到芳香烃和/或烷烃类产品。

3.6

生物油加氢处理 Hydrotreating of bio-oil

在临氢条件下，通过高压加氢反应使生物油转化为以烷烃为主的产品。

4. 粗生物油的预处理

4.1 一般规定

4.1.1 为了防止分子蒸馏设备内部管道堵塞和蒸发器损坏，需对生物油中粒径大于等于 10 μm 的颗粒物进行脱除。

4.1.2 当生物油中粒径大于等于 10 μm 的颗粒物含量小于 300 mg/L 时，采用单级的膜分离技术进行颗粒物的脱除；当生物油中粒径大于等于 10 μm 的颗粒物含量大于 300 mg/L 时，颗粒物的脱除采用两级分离：一级分离为离心分离，二级分离为膜分离。

4.1.3 是否进行脱水预处理取决于原始生物油的含水量和所需馏分的用途。

4.1.4 生物油预处理过程中避免生物油与空气长时间接触。

4.2 离心分离

4.2.1 生物油离心分离操作方法参照 GB/T 6533，目的是初步脱除生物油中粒径大于等于 10 μm 的颗粒。

4.2.2 离心机转速不低于 4000 r/min，处理时间不低于 10 min。

4.2.3 离心后生物油中粒径大于等于 10 μm 的颗粒物含量应小于 300 mg/L，颗粒物含量测定

方法参照 GB/T 21452。

4.3 膜分离

4.3.1 将经离心分离后的生物油作为膜分离的原料，目的是精细脱除生物油中粒径大于等于 $10\ \mu\text{m}$ 的颗粒。

4.3.2 膜处理方式参照标准 HJ 579，滤膜过滤精度为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

4.4 脱水预处理

4.4.1 对于含水量大于 40% 的生物油（含水量测定参照 GB/T 6283），为了减少基于分子蒸馏装置的生物油分离操作成本，需进行脱水预处理。

4.4.2 脱水预处理在膜分离后进行，采用减压蒸馏的操作参照 GB/T 9168，蒸馏压力在 $10000\sim 20000\ \text{Pa}$ ，蒸馏温度在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 。

4.4.3 在满足分子蒸馏装置顺利进料的基础上，脱水预处理后的生物油的含水量应低于 10% 以下。

4.4.4 脱水预处理导致的生物油有机成分损失应控制在 5% 以内。

5. 预处理后生物油在分子蒸馏装置上的分离操作

5.1 一般规定

5.1.1 分子蒸馏系统主体结构需符合 HG/T 6133，应包括刮膜式蒸发器（内置蒸发面和冷凝面）、残余馏分收液储罐、蒸出馏分收液储罐，超低温冷阱和真空泵等部件，系统图如图 1 所示。

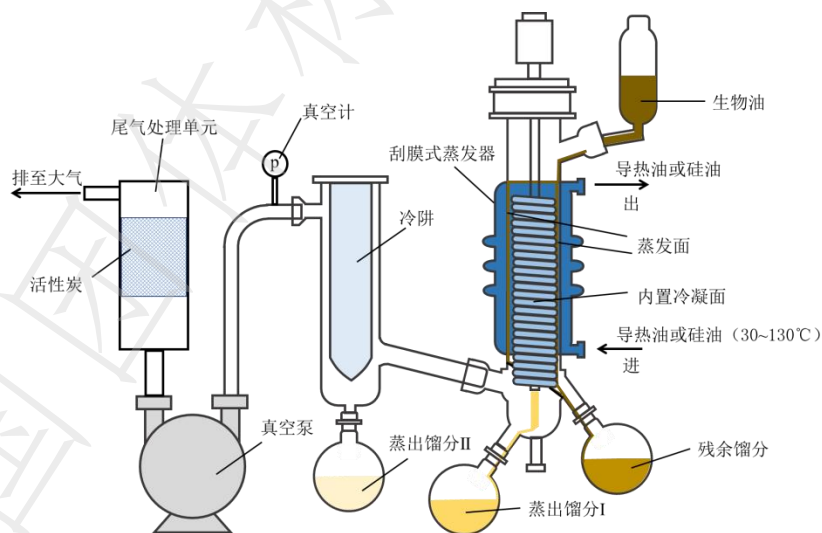


图 1 分子蒸馏装置系统图

5.1.2 根据所需馏分的富集要求，可采用单级蒸馏，也可采用多级蒸馏；多级蒸馏操作是通过设置多次蒸馏过程，将上一级蒸馏所得的残余馏分用于本级蒸馏，目的是实现生物油的精细切割。 n 级蒸馏的操作流程如图 2 所示。蒸出馏分 n 指第 n 级蒸馏过程所得的蒸出馏分，此时的蒸出馏分包括内置冷凝面所得蒸出馏分（即蒸出馏分 I），以及可能存在的超低温冷

阱冷凝所得的蒸出馏分（即蒸出馏分 II）。

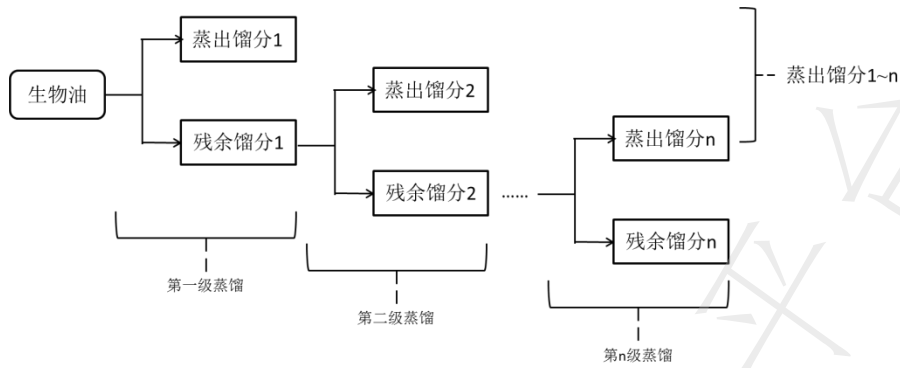


图 2 多级蒸馏流程

5.2 生物油蒸发

5.2.1 生物油蒸发需采用刮膜式蒸发，符合 HG/T 6133。

5.2.2 使用导热油（或硅油）对蒸发面进行加热，提高加热均匀性。

5.2.3 合理设置进料速率、蒸馏温度、刮膜速率和蒸馏压力，确保在 10 秒内生物油挥发性组分完成蒸发且残余组分向下流出蒸发面，避免生物油在蒸发面长时间停留导致聚合和结焦。

5.3 馏分冷凝

5.3.1 蒸发器内置冷凝面与蒸发面的距离一般固定，通过合理设置蒸馏温度和蒸馏压力，调控目标组分到达内置冷凝面被冷凝捕集，实现生物油组分的选择性切割；内置冷凝面冷凝温度为 0~20℃。

5.3.2 超低温冷阱用于捕捉能逃逸内置冷凝面冷凝的轻质组分，保护真空泵；超低温冷阱冷凝温度推荐为-20~-30℃。

5.4 操作参数选取

5.4.1 为保证蒸出效率，推荐蒸馏压力不高于 3000 Pa。

5.4.2 为避免生物油出现结焦，应根据不同的蒸馏压力选择相对应的蒸馏温度，推荐蒸馏温度不高于 130℃。

5.4.3 对于多级蒸馏过程，不同级所采用的蒸馏温度应随着级数的提高逐步升高，蒸馏压力应随着级数的提高逐步降低，所选取的各级蒸馏温度和蒸馏压力需在 5.4.1 和 5.4.2 所述范围内。

5.5 馏分收率

蒸馏所得各馏分的收率按照公式（1）进行计算，收率精度误差范围应在±5%以内，各馏分总质量与生物油原料质量的平衡率应在 95%以上。

$$Y = \frac{m_{\text{馏分}}}{m_{\text{原料}}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

$m_{\text{馏分}}$: 蒸出/残余馏分质量

$m_{\text{原料}}$: 生物油原料质量

6. 馏分分析

6.1 馏分水分含量

馏分水分含量测定方法参照 GB/T 6283。

6.2 馏分 pH 值

馏分 pH 值测定方法参照 GB/T 6920。

6.3 馏分粘度

馏分粘度测定方法参照 GB/T 10247。

6.4 馏分密度

馏分密度测定方法参照 GB/T 13377。

6.5 馏分热值

馏分热值测定方法参照 GB/T 384。

6.6 馏分元素分析

元素组成测定方法参照 NB/SH/T 0656 和 GB/T 387，氧元素含量通过差减法获得。

6.7 馏分组成分析

6.7.1 馏分中组分利用气相色谱(参照 GB/T 30431)、气相色谱-质谱联用(参照 GB/T 32264)和液相色谱(参照 GB/T 26792)进行分析。

6.7.2 馏分中各组分具体含量采用外标法或内标法进行定量。

6.7.3 馏分子量分布通过凝胶渗透色谱进行测定，测试方法参照 GB/T 27843。

6.8 特定组分的提取率计算

提取率 α 定义为特定成分在馏分中的质量与其在生物油中总质量的比值,采用公式(2)进行计算。

$$\alpha = \frac{m_F}{m_B} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

m_F : 该组分在馏分中的质量

m_B : 该组分在生物油中的总质量

7. 馏分应用指标推荐

7.1 用于催化重整制氢工艺的生物油蒸出馏分

选用冷阱或内置冷凝面冷凝所得的蒸出馏分,要求馏分中有机质(一般富集轻质酸酮醛)含量为 20~40%。

7.2 用于生物油催化裂化或加氢裂化的生物油蒸出馏分

选用内置冷凝面冷凝所得的蒸出馏分,要求馏分中水分含量低于 30%;若水分含量高于 30%时,需进一步通过减压蒸馏将水分含量降至 30%以下。

7.3 用于深度加氢处理的生物油蒸馏残余馏分

选用低蒸馏压力和高蒸馏温度下的蒸馏所得的残余馏分。

7.4 用于有价值化学品提取的生物油馏分

选用多级蒸馏的中间蒸出馏分或残余馏分，该馏分的获取按照 5.4.1 和 5.4.2 中所述选择合理的蒸馏温度和蒸馏压力，提高该化学品在馏分中的提取效率（提取率>60%），减少后续提纯工艺的成本。

8. 设备操作安全规范与防护

- 8.1 生物油的预处理和分子蒸馏装置上的分离操作需在通风较为流畅的场所运行。
- 8.2 蒸馏设备应具有良好的气密性，使用前需进行气密性检查。
- 8.3 真空泵管路需安装单向阀，真空泵需在装置进料前开启，在装置停止进料且系统中料液进入各自收集罐中后再关闭真空泵。
- 8.4 蒸馏操作需严格按照操作程序进行，避免因启停和运行过程中的误操作导致事故的发生。
- 8.5 操作人员需做好安全防护，避免直接接触高温液体和高温蒸汽而造成伤害；避免有机蒸汽吸入或对皮肤的腐蚀。
- 8.6 在操作流动性较差的物料时，通过外加加热套的方式防止管路、蒸发器、进料泵、阀门等发生堵塞，使用后需用有机溶剂（甲醇或乙醇等）冲洗保持畅通；设备上的压力表需定期检查是否堵塞。
- 8.7 保持进料液位正常；保持制冷介质、导热介质等液位正常；保持真空泵油液位正常。
- 8.8 确保内置冷凝器和冷阱中的制冷介质以及蒸发器中的导热介质不中断；定期更换导热介质、制冷介质，保证设备正常运行。
- 8.9 每次运行前调校分子蒸馏装置上的各个仪表，使其灵敏可靠。
- 8.10 每次运行前对设备、管路等进行严格检查，视镜玻璃需适时更换。
- 8.11 检修设备前要泄压泄料降温，并清除系统内残留有机液体。

9. 废物处置

9.1 固废处理

通过离心（4.2）和膜分离（4.3）处理得到的固体颗粒为生物炭，可作为资源回收利用。

9.2 废液处理

通过脱水预处理（4.4）得到的减压蒸馏蒸出馏分中除水外还含有少量的有机物，一般呈酸性。该废液先进行碱中和处理，随后作为常规有机废水进行处理。

9.3 废气处理

分子蒸馏系统(图 1)中存在活性炭吸附单元,用于真空泵前废气中挥发性有机物(VOC)的脱除,经处理后的废气可直接排放到大气中。